

1/7/1

DIALOG(R)File 347:JAPIO
(c) 2001 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

03862682

DIE-BONDING ADHESIVE COMPOSITION

PUB. NO.: 04-227782 [JP 4227782 A]
PUBLISHED: August 17, 1992 (19920817)
INVENTOR(s): MANNSHIEUN CHIYAN
APPLICANT(s): E I DU PONT DE NEMOURS & CO [000706] (A Non-Japanese Company
or Corporation), US (United States of America)
APPL. NO.: 03-121846 [JP 91121846]
FILED: April 25, 1991 (19910425)
PRIORITY: 7-515,698 [US 515698-1990], US (United States of America),
April 26, 1990 (19900426)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-227782

(43) 公開日 平成4年(1992)8月17日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	片内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 J 171/10	J F W	9167-4 J		
9/02	J A S	6770-4 J		
11/04	J A S	6770-4 J		
161/06	J E S	8215-4 J		
161/28	J E W	8215-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数13(全 7 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平3-121846

(22) 出願日 平成3年(1991)4月25日

(31) 優先権主張番号 5 1 5 6 9 8

(32) 優先日 1990年4月26日

(33) 優先権主張国 米国 (U S)

(71) 出願人 390023674

イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・
アンド・カンパニーE. I. DU PONT DE NEMO
URS AND COMPANYアメリカ合衆国、デラウェア州、ウィルミ
ントン、マーケット・ストリート 1007

(72) 発明者 マン・シエウン・チヤン

アメリカ合衆国ペンシルベニア州19018.
アールダーン、ローズウッドアベニュー
216

(74) 代理人 弁理士 高木 千嘉 (外2名)

(54) 【発明の名称】 ダイ接着接着剤組成物

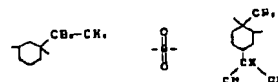
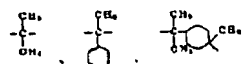
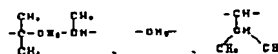
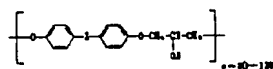
(57) 【要約】 (修正有)

【目的】 高表面エネルギー基材への I C チップのきわめて迅速な接着に適している固体接着剤組成物の提供。

【構成】 (a) フレーク状の銀粒子 60~80 重量%が
(b) 92~99.5 重量%の熱可塑性フェノキシ樹脂
及び 8~0.5 重量%の熱的に交差結合可能な樹脂より
本質的になる固体で均質の非品質重合体のハロゲン化物
を含まないマトリックス 10~20 重量%中に分散され、
この重合体マトリックスは 80~160℃の Tg 及び
少なくとも 1.0×10^5 p s i (約 $1.0 \times 10^5 / 1.4$ kg/cm²) の引張弾性率を有することになる、I C
チップを高表面エネルギーの無機基材に接着するための
接着剤組成物。

フェノキシ樹脂が構造式

(式中 X は、



よりなる群から選択される) である場合を含む。

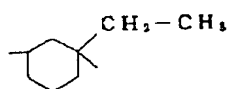
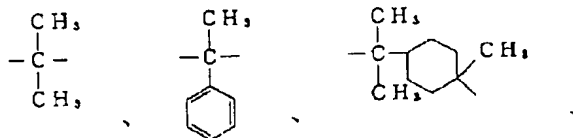
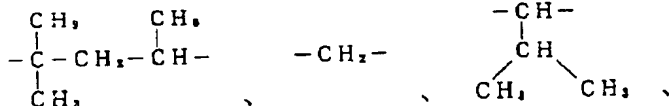
1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) フレーク状の銀粒子60～80重量%が(b) 92～99.5重量%の熱可塑性フェノキシ樹脂及び8～0.5重量%の熱的に交差結合可能な樹脂より本質的になる固体で均質の非晶質重合体のハロゲン化物を含まないマトリックス40～20重量%中に分散され、この重合体マトリックスは80～160℃のT_g及び少なくとも1.0×10⁵ psi (約1.0×10⁵ / 14 kg/cm²) の引張弾性率を有することよりなる、ICチップを高表面エネルギーの無機基材に接着するための接着剤組成物。

【請求項2】 成分(a)が65～75重量%のフレーク状の銀である請求項1記載の組成物。

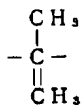
【請求項3】 熱交差結合可能な樹脂が熱反応性のレゾ*



よりなる群から選択される) に対応する請求項1記載の組成物。

【請求項7】 Xが

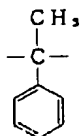
【化3】



である請求項5記載の組成物。

【請求項8】 Xが

【化4】



である請求項5記載の組成物。

【請求項9】 Xが

【化5】

2

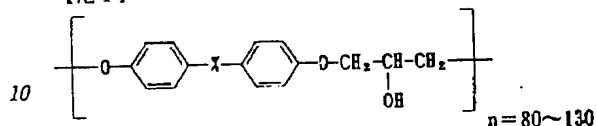
*一ル樹脂である請求項1記載の組成物。

【請求項4】 熱的に交差結合可能な樹脂6～2重量%を含有する請求項1記載の組成物。

【請求項5】 熱的に交差結合可能な樹脂がメラミンホルムアルデヒド樹脂である請求項1記載の組成物。

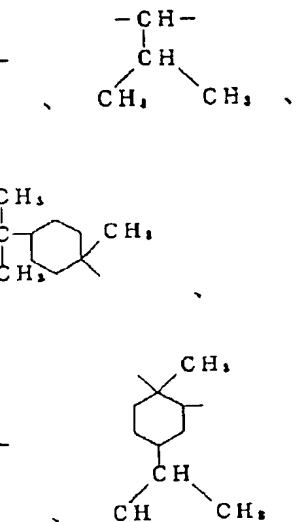
【請求項6】 フェノキシ樹脂が構造式

【化1】



(式中Xは、

【化2】



である請求項5記載の組成物。

【請求項10】 重合体マトリックスのT_gが100～120℃である請求項1記載の組成物。

【請求項11】 自己支持性のリボンの形態の請求項1記載の組成物。

40 【請求項12】 少なくとも1つの面が請求項1記載の組成物でコーティングされている高エネルギー材料の基材フィルム。

【請求項13】 (a) 微細なフレーク状の銀粒子60～80重量%が(b) 92～99.5重量%の熱可塑性フェノキシ樹脂及び8～0.5重量%の熱的に交差結合可能な樹脂より本質的になる固体で均質の非晶質重合体のハロゲン化物を含まないマトリックス40～20重量%中に分散され、この重合体マトリックスが80～160℃のT_g及び非揮発性有機溶媒に溶解して少なくとも

50 1.0×10⁵ psi (1.0×10⁵ / 14 kg/cm²) の引

張弾性率を有することよりなる、厚型フィルムペースト組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】（関連出願相互参照）

【発明の分野】本発明は、高表面エネルギー基材、例えばアルミナ及び珪素へのICチップのきわめて迅速な接着のために特に有用であるダイ接着（die attach）組成物に向けられる。

【0002】

【発明の背景】ダイ接着接着剤（die attach adhesive）の技術において従来なされた実質的な進歩にもかかわらず、きわめて迅速にオンラインでのみならず低温においても施用することができる上記接着剤についてきわめて切実な必要性がなお存在する。更に、これらの新しい接着剤は、より高いワイヤーボンディング温度に耐えることができ、又水分に対してより抵抗性でなければならない。

【0003】集積チップ組立物の大量生産においては、方法の生産性に特に決定的な工程は、集積回路（IC）チップをその基材に接合する工程である。上記の基材は、鉛フレーム、プレモルドセラミックパッケージ、プレモルドプラスチックパッケージ、セラミック基材及びプリント配線板等である。従来、このことは、ICチップを共融処理でか、無機バインダーを用いるか又は充てんされたエポキシ接着剤を用いて接合させることによってなされた。後者の2つの場合には、組立物を組立ラインから取り出し、何らかの方式で更に処理しなければならない。例えば、無機バインダーの場合には、組立物をオフラインで焼成して無機バインダーの焼結及びICチップの基材への接合を行なう、即ち典型的には2時間まで、そしてしばしばそれより長くパートを組立系列から取り出さなければならない。同様に、充てんされたエポキシバインダーの場合には、組立物を組立系列から取り出してエポキシ樹脂をキュアリング（交差結合）させなければならない、これは完了するのに数分から1時間を要することができる。

【0004】当該技術の現状の上述した説明から、ICチップの基材への適当な接着をきわめて早く達成することができるので「インライン」組立が可能となるICチップを基材に接合する方法に対してきわめて実質的な満たされていない必要性があることは明白である。このような方法の第一の目的は、より高い処理能力、より高い収量、改善された器具の信頼性及び有効にコストの低下を招来する接合系を持つことである。

【0005】これらの第一の目的を達成するためには、搭載されたICチップを直接かつ直ちにワイヤーボンディングに運ぶことができる高度に自動化されたインライン法（オフライン処理を全くなくす）に適應できるという第二の目的をこの接合系が満たすことが必要である。

【0006】リボン形態の新しい高性能重合体が今やIC

C接着のために使用されようとしている。これらの重合体は、常用の金-珪素共融物、並びにエポキシ、ポリイミド及びガラスペースト法より利点がある。

【0007】この新しい世代の接着剤は、接着、純度、ガス抜き、伝導性、応力及び細機械寿命に対する基本的な要件を満たすか又は越える。高い生産ライン処理能力、自動化の増大、廃棄物の減少、接合ライン厚さのコントロール、再処理可能性、空隙のない接合ライン及び収量の上昇において、ペーストの取扱いに伴う問題、例えば糸引き／尾引き及び不適切な調合品質がないために明らかな利点を実現される。

【0008】

【発明の概要】本発明は、その第一の態様においては低温において高表面エネルギー基材にICチップをきわめて迅速に接着させるのに適している固体接着剤組成物であって、（a）フレーク状の銀粒子60～80重量%が（b）92～99.5重量%の熱可塑性フェノキシ樹脂、並びに8～0.5重量%のフェノールホルムアルデヒド、メラミンホルムアルデヒド及びそれらの混合物から選択される熱交差結合可能な樹脂より本質的になり固体で均質の非品質重合体のハロゲン化物を含まないマトリックス40～20重量%中に分散されていることよりなる組成物に向けられる。

【0009】他の一態様においては、本発明は、非揮発性有機溶媒中上述した重合体の溶液中にフレーク状の銀粒子が分散されている濃いフィルム接着剤ペーストに向けられる。本発明は、上述した固体接着剤組成物から形成されるテープ及びリボンにも向けられる。ここで使用される場合用語「テープ」は、ポリエステルフィルム又はポリイミドフィルム等の基材の一方又は両方の側に施用される組成物のうすい層をいう。用語「リボン」は、通常せまい幅に切断された組成物の自己支持性のうすい層をいう。

【0010】

【従来技術】U.S. 4,516,836, Ferratoこの特許は、エポキシ及び（又は）熱可塑性樹脂、並びに樹脂の柔軟性を保つ有機グリコールの混合物よりなる相互接続のための電導性材料に向けられる。U.S. 4,479,983, AppeltらA ppeltらの特許は、フェノキシ樹脂、増粘剤、ポリエチレン系不飽和化合物（アクリル酸又はメタクリ酸単量体）、エポキシ又はエポキシド化ノボラック樹脂及び溶媒よりなる光重合可能なはんだマスク組成物に向けられる。

【0011】

【発明の詳細な記述】A. フレーク状の銀
銀の微細な粒子は、多種多様の電子構成要素中伝導性回路パターンを形成させるために使用することができる濃いフィルムペーストの製造にエレクトロニクス産業において広く使用される。上記の応用においては、濃いフィルムペーストはスクリーンプリンティング等の方法によ

って施用され、乾燥して溶媒を除去するか、又は乾燥焼成してペーストからの液体有機媒体の気化を行ない、そして銀粒子の焼結を行なって集積回路パターンを形成させる。

【0012】上記濃いフィルムペーストの使用の際の経験により、最終乾燥及び（又は）焼成されたペースト、即ちそれから製造された回路の比電導度は、フレーク状の銀粒子の使用によって実質的に改善することができることが教示された。この理由により、エレクトロニクス産業にわたって使用される濃いフィルムペーストの大部分は、球状又は半球状粒子ではなく銀のフレーク形状の粒子を用いる。

【0013】フレーク状の銀粒子は、主として比較的球状の粒子をボールミル処理することによって形成される。しかし、ボールミル処理操作において銀粒子の形状がフレーク形態に変化するに従って、かなり可鍛性の銀粒子が冷間圧接（融合）を受けることを防止するのに十分な量の表面活性剤をミル処理される塊に添加することが大いの場合に必要である。

【0014】本発明の方法において使用することができるフレーク状銀は、長鎖脂肪酸と混合してミル処理されており、又ICチップパッケージングの長期の信頼性の要件を満たすために低濃度のイオン性汚染物を持つ商業用のグレードのものである。

【0015】脂肪酸塩の長鎖部分は、通常ステアリン酸、パルミチン酸又はラウリン酸又はそれらの混合物から誘導される。しかし、他の天然および合成の長鎖脂肪酸を、同様に使用することができる。この目的のために最も普遍的に使用される材料は、有効性及び工業用グレードの比較的低コストの両方の理由から、工業用グレードのステアリン酸ナトリウムである。即ち、工業用グレードのステアリン酸ナトリウムは、主にステアリン酸ナトリウムであるが、比較的少量のパルミチン酸ナトリウム及びラウリン酸ナトリウムも含有する混合物である。他の適当な長鎖脂肪酸は、オレイン酸及びリノレン酸等の材料を含む。

【0016】組成物が基材に施用されるとき銀フレークが重複する傾向によって得られる電気及び熱伝導度の向上を得るために、銀粉末ではなくフレーク状の銀が本発明の組成物中使用される。比較的サイズの大きい（10～30μm）もの使用は、比較的低い銀の負荷において高い電導性を達成するのに特に有益である。

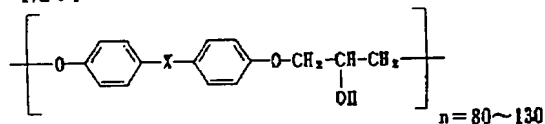
【0017】接着剤の適当な電気及び熱伝導性を得るた

めに少なくとも60重量%のフレーク状の銀を使用するべきである。一方、若干の適用の場合に接合強度が許容されないレベルまで低下することがあるという理由から、80重量%以下の銀を使用することが好ましい。

【0018】B. フェノキシ樹脂

ここで使用される場合用語「フェノキシ樹脂」は、ビスフェノールとエピクロロヒドリンとの反応から誘導される非晶質高分子量ポリ（ヒドロキシアセーテル）をいう。特に、本発明の組成物中使用するためのフェノキシ樹脂は、構造式

【化6】



（式中Xは次の部分から選択される：

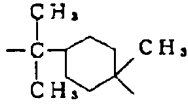
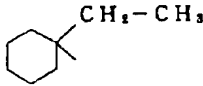
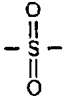
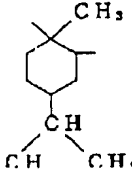
【0019】

【表1】

X	T _g , °C
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \quad \text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ -\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	75
$-\text{CH}_2-$	80
$\begin{array}{c} -\text{CH}- \\ \\ \text{CH} \\ / \quad \backslash \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	95
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	100
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{C}- \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	115

【0020】

【表2】

7	X	Tg, °C	8
		135	
		140	
		155	
		175	

【0021】上に列記された最終の4つのX部分は、この型のフェノキシ樹脂をつくるのに使用される時、120℃を超えるTg値を有する重合体を生じ、それはそれだけでは本組成物中使用するのに適さない。それにもかかわらず、上記の重合体は、ブレンドが均質であり、かつ得られるブレンドのTgが約120℃を超えないかぎり、比較的低いTgを有するフェノキシ樹脂と混合して使用することができる。

【0022】上述したフェノキシ樹脂又はそれらのブレンドは、80~160℃のTg及び少なくとも 1×10^5 psi ($1 \times 10^6 / 14 \text{ kg/cm}^2$)の引張弾性率(tensile modulus)を持たなければならない。80℃より低いTgを有する非晶質の重合体は、施用の間に流動する傾向があり、一方比較的高いTg値を有する重合体は、基材に迅速な接着を有効に得るのに十分には溶解しない。100~120℃のTg範囲が好ましい。

【0023】本発明中使用するためのフェノキシ樹脂は、根跡のハロゲンがきわめて敏感な電子産業において組成物の有効性を妨害しないように、いかなる種類のハロゲン化合物基も含有しないことが肝要である。

【0024】ここで使用される型のフェノキシ樹脂を製造する化学及び方法は、Encyclopedia of Polymer Science and Technology, 10巻, 111~122頁(1964)に詳細に記載されている。

【0025】C. 熱的に交差結合可能な樹脂
本組成物中使用するのに適している熱的に交差結合可能な樹脂は、フェノールホルムアルデヒド、メラミンホルムアルデヒド及び尿素ホルムアルデヒド樹脂である。処理温度が約200℃を超える場合には、フェノール

ホルムアルデヒド又はメラミンホルムアルデヒド樹脂の方が熱安定性であるので、それらを使用することが好ましい。

【0026】フェノールホルムアルデヒド樹脂は、アルデヒドとフェノールとの縮合によって形成され、メラミンホルムアルデヒド樹脂は、アルデヒドのメラミンとの縮合によって形成される。両方の型の樹脂は熱硬化性である。

【0027】最も使用されるアルデヒドはホルムアルデヒドであるが、他のアルデヒド、例えばアセトアルデヒドも用いることができる。メチレン放出及びアルデヒド放出剤、例えばバラホルムアルデヒド及びヘキサメチレンテトラミンは、所望の場合にはアルデヒド剤として用いることができる。

【0028】種々のフェノールを使用することができる；例えば、用いられるフェノールは、フェノールそれ自身、クレゾール、又は直鎖、分枝鎖もしくは環状構造を有する炭化水素残基で芳香環中水素が置換されている置換フェノールであることができる。フェノールの混合物も用いられることが多い。これらの樹脂を得るために用いられる特定の例の中にはp-フェニルフェノール、p-tert-ブチルフェノール、p-tert-アミルフェノール、シクロペンチルフェニル及びオルト、メタ又はパラ位にブチル基を有するモノブチルフェニル等の、又二重結合が炭化水素鎖中種々の位置に存在する不飽和炭化水素置換フェノールが含まれる。普通のフェノール樹脂はフェノールホルムアルデヒドである。

【0029】特に好ましい型のフェノール樹脂は、フェノールのホルムアルデヒドとの反応から作られる熱反応

性のレゾール樹脂である。

【0030】本組成物中交さ結合性樹脂の量は、有益な程度の交さ結合を得るために少なくとも0.5重量%でなければならない。その外、交さ結合性樹脂は又、基材のぬれを促進することによって接合強度を強くし、接合された接着剤の水抵抗性を強くする。一方、接着剤が過度の収縮を受け、又接着を低下させることがあるという理由により、約8重量%より多い交さ結合性樹脂を使用することは望ましくない。2~6重量%の交さ結合性樹脂を使用することが好ましい。交さ結合性樹脂は上記の少量で使用され、施用の間短かい時間のみ交さ結合条件下にあるという理由により、本発明中使用される交さ結合性樹脂の少量ははなはだしい交さ結合を受けないことが留意されるべきである。それにもかかわらず、それらは、水分感受性、過度の収縮及び低い接合の強度を避けるために本発明の本質的な構成要素である。

【0031】D. 処方 (formulation)

本発明の組成物は、処方の意図がテープ製造であってもリボン製造であっても同様に処方することができる。本発明の組成物の好ましい処方は、フェノキシ重合体を極性溶媒、例えばメチルエチルケトン又はトルエン又はこの2つの溶媒の混合物に溶解することである。ところが、ペースト調製品においてはジアセトンアルコール又はモノメチルプロピレングリコールエーテルであり、それらは共に低揮発性有機溶媒である。次にこの溶液に交さ結合性重合体及びフレーク状の銀を添加し、この混合物をかきまぜて銀を液体媒体中均一に分散させる。勿論、銀の量が分散物の粘度を支配する。即ち、比較的少量の溶媒を使用して濃いフィルムペーストを形成させ、比較的大量の溶媒を使用してテープ又はリボンとして流し込むのに十分な低い粘度の分散液を形成させる。

【0032】本組成物がテープとして形成されるときには、媒体又は高表面エネルギー基材、例えばポリイミドフィルム、金属はく又は繊維ガラス織物上に流動性分散物を流し込むか又は押し出す。しかしリボン形態で使用する場合には、容易にそれから釈放することができる低表面エネルギー基材、例えばポリプロピレンコーティング紙又はポリエステルフィルム上に流し込まれる。両方の場合共に、流込み又は押し出しの後、キャストフィルムを乾燥してそれから溶媒を蒸発させることによって乾燥し、このようにして重合体中分散されたフレーク状の銀の固体マトリックスを形成させる。

【0033】

【実施例】 【実施例1】

(フェノキシ/フェノールホルムアルデヒド接着剤溶液) UCAR (商標) PKHJフェノキシ樹脂28重量%を含有する樹脂溶液 (溶液A) を、メチルエチルケトン (MEK) にPKHJ樹脂を溶解することによって調製した。溶液A 400gを7gのフェノールホルムアルデヒド樹脂UCAR (商標) BRL-2741と混合

することによって接着剤溶液を調製した。

【0034】 【実施例2】

(銀充てんリボン接着剤) 実施例1における接着剤溶液20gの試料をフレークサイズ5~30ミクロンを有する銀のフレーク、好ましくはMetz銀フレーク25号13.5gと混合して均一な分散液とした。

【0035】この分散液を、8ミルのコーティングナイフを使用して担体フィルム (Mylar (商標) ポリエステルフィルム又はレリーズ紙) 上コーティングした。コーティングをオープン中80℃において5分間、次に150℃において10分間乾燥した。接着剤コーティングを担体フィルムから剝離し、次に0.200インチ (約5mm) のリボンに切り裂いた。

【0036】ダイーボンディングを試験するため、リボンから切られた接着剤プリフォームを0.200平方インチ (約1.3cm²) 金裏打ち珪素ダイス及び銀スポット鉛フレームに自動ダイーボンダー (European Semiconductor Equipment Centre, Cham スイス) 上で接合した。典型的なダイーボンディング条件は次のとおりである: 250~275℃のボンディング温度、0.5~1秒のボンディング時間及び200~350gのボンディング力。ダイーボンディングされたパーツを、ダイ剪断試験機 (Hybrid Machine Products Corp., Canon City, Colorado) 上でダイ剪断力について試験した。典型的なダイ剪断強度値は1~1.5kg/mm²であった。

【0037】接着剤試料の電気体積抵抗率を、30秒250℃のベーク又は30分150℃のベーク後2.5mm幅の接着剤ストリップ電気抵抗を測定することによって求めた。典型的な抵抗率値は1~3×10⁻⁴オームcmであった。

【0038】 【実施例3】

(小型銀フレークを用いる接着剤) 実施例2と同じ接着剤分散液試料を、Metz 25号銀の代りにフレークサイズ1~10ミクロンを持つ銀フレークを使用して調製した。接着剤リボン試料を調製し、次に実施例2と同様にダイ剪断強度及び電気抵抗率について試験した。典型的なダイ剪断強度値は0.17~0.6kg/mm²であり、典型的な体積抵抗率値は3~6×10⁻⁴オームcmであった。

【0039】 【実施例4】

(接着剤含有エポキシキュアリング剤) 実施例1の接着剤溶液27gおよびEpon 828エポキシ樹脂0.4gを混合することによって接着剤溶液を調製した。この接着剤溶液に銀のフレーク19.4gを添加し、次にこの混合物を混合して均一な分散液とした。この分散液を、実施例に記載されたのと同様にして接着剤リボン試料に変換した。リボン試料についてダイーボンディング及びダイ剪断強度を試験した。典型的なダイ剪断強度は0.05~0.3kg/mm²に過ぎなかった。

【0040】 【実施例5】 ジアセトンアルコール40g

及びメチルエチルケトン5gを含有する混合溶媒にフェノキシPKHJを溶解することによってフェノキシ樹脂溶液を調製した。この樹脂溶液にUCAR BRL-2741レゾール樹脂0.9g及び銀のフレーク36.8gを添加し、混合して均一なペーストとした。典型的な粘度は75~85ポアズ(Brookfield LVT粘度計、3号スピンドル、12rpmにおいて; Brookfield Engineering Lab. Inc., Stoughton, Massachusetts, 米国)であった。

【0041】〔実施例6〕実施例5同様の操作によって接着剤ペーストを調製した。これは150℃より低い温度において処理することができる。トルエン17.5g及び1-メトキシ-2-プロパノール17.5gよりなる混合溶媒にフェノキシPKHJ 15gを溶解した。この樹脂溶液にレゾール樹脂0.9gおよび銀のフレー

ク36.8gを添加し、次に混合して均一なペーストとした。このペーストの典型的な粘度は65~75ポアズであった。

用語例

UCAR (商標) は、レゾール樹脂についてUnion Carbide Corporation, Danbury, CTの商品名である。

【0042】Metz 25は、フレーク状の銀についてMetz Metallurgical, South Plainfield, NJの取引名である。

【0043】Mylar (商標) は、ポリエステルフィルムについてE.I. du Pont de Nemours & Co., Inc., Wilmington, DEの商標である。

【0044】Epon (商標) は、エポキシ樹脂についてShell Chemical Co., Houston, TXの商標である。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ³	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
H01B 1/22		D 7244-5G		
H01L 21/52		E 9055-4M		